

als auch unter Oxidation der Metallzentren funktionalisierbar sind, wobei wegen der stabilen Fulvalenklammer keine Ab- oder Aufbaureaktionen zu mono- bzw. oligomeren Spezies zu befürchten sind.

### Arbeitsvorschriften

**2a/2b:** Eine Lösung von 1.02 g (2 mmol) 1 in Toluol wird bei  $-78^{\circ}\text{C}$  mit einer 1.6 M Lösung von  $\text{CH}_3\text{Li}$  in Hexan (2.6 mL, 4.2 mmol) versetzt und unter Röhren in ca. 2 h auf  $-20^{\circ}\text{C}$  erwärmt. Die resultierende rotbraune Lösung wird bei  $-78^{\circ}\text{C}$  vom Bodensatz ( $\text{LiCl}$ ) abfiltriert und im Vakuum eingedampft. **2a/2b** wird mit kaltem *n*-Hexan und Diethylether gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: 620 mg (65%).

**3a/3b:** 5.11 g (10 mmol) **1** [4a] in Toluol werden bei Raumtemperatur mit einer stöchiometrischen Menge  $\text{Cl}_2$  bzw.  $\text{Br}_2$ , gelöst in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , versetzt. Das Oxidationsprodukt **3a** bzw. **3b** fällt dabei sofort als gelber Feststoff aus. Nach 2 h dampft man im Vakuum ein und wäscht den Rückstand mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , Tetrahydrofuran, *n*-Hexan und Aceton. Ausbeute: 5.30 g (90%) **3a** bzw. 5.40 g (80%) **3b**.

**4:** Eine Suspension von 582 mg (1 mmol) **3a** in 20 mL Toluol wird bei  $-78^{\circ}\text{C}$  mit einer 1.6 M Lösung von  $\text{CH}_3\text{Li}$  in Hexan (2.6 mL, 4.2 mmol) versetzt. Nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur wird die gelbe Lösung vom Bodensatz ( $\text{LiCl}$ ) über trockenem Celite abgetrennt, eingeengt und mit Diethylether sowie *n*-Hexan gewaschen; gelbe Kristalle aus Toluol/*n*-Hexan; Ausbeute: 461 mg (92%).

**5:** 501 mg (1 mmol) **4**, gelöst in Toluol, werden bei Raumtemperatur mit 0.25 mL (2.2 mmol) *t*- $\text{C}_4\text{H}_9\text{NC}$  versetzt. Nach 15 h filtriert man ab, dampft die Lösung ein und kristallisiert den Rückstand aus Toluol/*n*-Hexan um. Gelbe Kristalle; Ausbeute: 400 mg (60%).

**6:** Eine Lösung von 500 mg (0.98 mmol) **1** in 70 mL Toluol wird bei Raumtemperatur mit 110  $\mu\text{L}$  (0.98 mmol) *t*- $\text{C}_4\text{H}_9\text{NC}$  versetzt, wobei augenblicklich die Farbe von dunkelviolett nach rot umschlägt. Nach Filtration wird die Lösung im Vakuum eingedampft. Der Rückstand wird mit *n*-Hexan und Diethylether gewaschen. Ausbeute: 490 mg (85%);  $\text{Fp} = 216^{\circ}\text{C}$  (Zers.).

Eingegangen am 16. Januar,  
ergänzte Fassung am 23. März 1987 [Z 2047]

- [1] Aktuelle Monographie: D. J. Cardin, M. F. Lappert, C. L. Raston: *Chemistry of Organo-zirconium and -Hafnium Compounds*, Horwood/Wiley, Chichester/New York 1986.
- [2] Neuere Beispiele: a) J. H. Wengrovius, R. R. Schrock, C. S. Day, *Inorg. Chem.* 20 (1981) 1844; b) J. Blenkins, P. Bruin, J. H. Teuben, *J. Organomet. Chem.* 297 (1985) 61.
- [3] R. Choukron, M. Basso-Bert, D. Gervais, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1986, 1317.
- [4] a) T. V. Ashworth, T. Cuena, E. Herdtweck, W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* 98 (1986) 278; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 289; b) W. A. Herrmann, T. Cuena, U. Küsthadt, *J. Organomet. Chem.* 309 (1986) C 15; c) T. Cuena, W. A. Herrmann, T. V. Ashworth, *Organometallics* 5 (1986) 2514; d) Röntgen-Strukturanalyse von **1**: S. Gambarotta, M. Y. Chiang, *ibid.* 6 (1987) 897.
- [5] Daten von **2a/b**:  $^1\text{H-NMR}$  (270 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_{6}$ ,  $28^{\circ}\text{C}$ ):  $\delta(\text{CH}_3) = -0.30/0.01$  [s, 6 H];  $\delta(\text{C}_5\text{H}_5) = 5.74/5.70$  [s, 10 H];  $\delta(\text{C}_{10}\text{H}_8) = 6.44/6.33, 5.88/5.51, 5.44/5.18, 5.02/4.98$  [4 m, 8 H]. –  $^{13}\text{C-NMR}$  (67.8 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_{6}$ ,  $28^{\circ}\text{C}$ ):  $\delta(\text{CH}_3) = 22.61/22.72$ ;  $\delta(\text{C}_5\text{H}_5) = 109.53/108.71$ ;  $\delta(\text{C}_{10}\text{H}_8) = 125.62, 124.51, 120.39, 113.58, 110.20, 108.51, 107.68, 105.48, 100.00, 95.00$ . – EI-MS (70 eV):  $m/z$  468 ( $M^+$  für  $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{Zr}_2$ ). – Korrekte C,H,Zr-Analyse.
- [6] a) A. Schäfer, W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* 297 (1985) 229; b) A. Schäfer, *Dissertation*, Technische Universität München 1987.
- [7] Daten von **4**:  $^1\text{H-NMR}$  (270 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_{6}$ ,  $28^{\circ}\text{C}$ ):  $\delta(\text{CH}_3) = -0.10$  [s, 12 H];  $\delta(\text{C}_5\text{H}_5) = 5.74$  [s, 10 H];  $\delta(\text{C}_{10}\text{H}_8) = 5.91, 5.99$  [2t,  $\text{A}_2\text{B}_2$ -System,  $J = 2.60$  Hz, 8 H]. –  $^{13}\text{C-NMR}$  (67.8 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_{6}$ ,  $28^{\circ}\text{C}$ ):  $\delta(\text{CH}_3) = 31.57$ ;  $\delta(\text{C}_5\text{H}_5) = 110.85$ ;  $\delta(\text{C}_{10}\text{H}_8) = 107.56, 110.08, 120.60$ . – EI-MS (70 eV):  $m/z$  498 ( $M^+$  für  $\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{Zr}_2$ ). – Korrekte C,H,Zr-Analyse.
- [8] Daten von **5**:  $^1\text{H-NMR}$  (270 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_{6}$ ,  $28^{\circ}\text{C}$ ):  $\delta(\text{CH}_3) = 0.25$  [s, 6 H];  $\delta(\text{CCH}_3) = 2.16$  [s, 6 H];  $\delta(t\text{-C}_4\text{H}_9) = 1.03$  [s, 18 H];  $\delta(\text{C}_5\text{H}_5) = 5.38$  [s, 10 H];  $\delta(\text{C}_{10}\text{H}_8) = 5.2–5.6$  [m, 8 H]. – IR ( $\text{cm}^{-1}$ , KBr):  $\tilde{\nu}(\text{CN}) = 1637$  s. – EI-MS (70 eV):  $m/z$  568 ( $M^+$  für  $\text{C}_{34}\text{H}_{48}\text{N}_2\text{Zr}_2$ ). – Korrekte C,H,N-Analyse.
- [9] Andere „ $\eta^2$ -Iminoacyl“-Komplexe: a) R. D. Adams, D. F. Chodosh, *Inorg. Chem.* 17 (1978) 41; b) P. T. Wolczanski, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 6450; c) M. F. Lappert, N. T. Luong-Thi, C. R. C. Milne, *J. Organomet. Chem.* 174 (1979) C 35.
- [10] Daten von **6**:  $^1\text{H-NMR}$  (270 MHz,  $[\text{D}_8]\text{THF}$ ,  $28^{\circ}\text{C}$ ):  $\delta(\text{CH}_3) = 1.49$  [s, 9 H];  $\delta(\text{C}_5\text{H}_5) = 6.21$  und 5.81 [2s,  $2 \times 5$  H];  $\delta(\text{C}_{10}\text{H}_8) = 6.47, 6.34, 6.21, 6.01, 5.69, 5.54, 5.06, 4.88$  [8 m,  $8 \times 1$  H]. –  $^{13}\text{C-NMR}$  (67.80 MHz,  $[\text{D}_8]\text{THF}$ ,  $30^{\circ}\text{C}$ ):  $\delta(\text{C}_5\text{H}_5) = 110.89$  und 110.34;  $\delta(\text{CH}_3) = 29.93$ ;  $\delta(\text{C}(\text{CH}_3)_2) = 30.82$ ;  $\delta(\text{NC}) = 218.12$ ;  $\delta(\text{C}_{10}\text{H}_8) = 94.54, 100.37, 102.91, 103.32, 103.37, 104.75, 112.43, 114.83, 118.22, 125.67$ . – IR ( $\text{cm}^{-1}$ , KBr):

$\tilde{\nu}(\text{CN}) = 1652/1648$ . – EI-MS (70 eV):  $m/z$  538 ( $[\text{M} - \text{C}(\text{CH}_3)_2]^{\oplus}$ ). – Korrekte C,H,N-Analyse.

- [11] Röntgen-Strukturanalyse von **6**: Orthorhombisch (aus Toluol/*n*-Hexan,  $25^{\circ}\text{C}$ ), Raumgruppe  $P2_12_12$ , (IT-Nr. 19);  $a = 823.3(1)$ ,  $b = 1689.1(2)$ ,  $c = 1731.2(2)$  pm;  $\alpha = \beta = \gamma = 90^{\circ}$ ;  $V = 2407 \cdot 10^6$  pm $^3$ ;  $Z = 4$ ;  $\rho_{\text{hr}} = 1.641$  g · cm $^{-3}$ ; empirische Absorptionskorrektur:  $\mu = 10.9$  cm $^{-1}$ ;  $\lambda = 71.073$  pm ( $\text{MoK}_{\alpha}$ -Strahlung);  $T = 23 \pm 1^{\circ}\text{C}$ ; Enraf-Nonius-CAD-4; Meßbereich:  $2.0 \leq \theta \leq 25.0^{\circ}$ ; 4517 gemessene Reflexe, 4029 unabhängige Reflexe mit  $I > 1\sigma(I)$ ;  $R = \sum |F_0| - |F_c| / \sum |F_0| = 0.017$ ;  $R_w = [\sum w(|F_0| - |F_c|)^2 / \sum w|F_0|^2]^{1/2} = 0.018$  mit  $w = 1/F_0^2$ ; Strukturlösung nach Patterson-Methoden. Eine Differenz-Fourier-Synthese nur mit den Schweratomlagen ließ fast alle H-Positionen erkennen. Die H-Lagen wurden daraufhin in idealer Geometrie berechnet ( $d(\text{C}-\text{H}) = 95$  pm). Die H-Atome und ihre Temperaturfaktoren sind in die Berechnung der Struktur faktoren einbezogen, aber nicht verfeinert. Die Temperaturfaktoren sind für alle H-Atome gleich. Anomale Dispersion wurde berücksichtigt. Die asymmetrische Einheit enthält 30 Schweratome (anisotrope Temperaturfaktoren), 27 H-Atome; 271 Parameter wurden „full-matrix“-verfeinert. – Shift/Error  $< 0.00$  im letzten Verfeinerungszyklus; Restelektronendichte:  $+0.39$  e · Å $^{-3}$ . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52358, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [12] W. A. Herrmann, B. Menjón, E. Herdtweck, unveröffentlicht.

### Morphologie und Nanostruktur von kolloidalem Gold und Silber\*\*

Von D. G. Duff, A. C. Curtis, Peter P. Edwards\*,  
D. A. Jefferson, Brian F. G. Johnson und D. E. Logan

Die brillanten Farben von kolloidalem Gold und Silber sind seit über tausend Jahren bekannt<sup>[1-3]</sup>. Die Keimbildung, das Wachstum und die Topologie kolloidaler Partikel wurden bereits früher elektronenmikroskopisch untersucht<sup>[3,4]</sup>, die Auflösung der Mikroskope ist jedoch erst in jüngster Zeit so weit verbessert worden<sup>[5,6]</sup>, daß zuverlässige Bilder von der atomaren Mikrostruktur dieser Metallpartikel erhalten werden können<sup>[2-7]</sup>. Im folgenden zeigen wir, daß die direkte Darstellung von Strukturen (Struktur-Imaging) mit hochauflösender Elektronenmikroskopie (HREM) in Verbindung mit geeigneten chemischen Methoden zur Herstellung ultrafeiner Partikel tatsächlich wichtige Informationen über die Morphologie und atomare Struktur einzelner kolloidaler Metallpartikel liefern kann. So ermöglicht das HREM-Imaging eines Silberpartikels mit einem Durchmesser von 35 Å die unmittelbare Beobachtung der Packung einzelner Silberatome um ein dekadrisches Zentrum. Diese Beobachtung wird durch Computersimulation eines vollständigen Partikels gestützt: Die Atomanordnung um die zentrale  $\text{C}_5$ -Achse des Silberpartikels ist von perfekter pentagonaler Symmetrie.

Alle HREM-Untersuchungen wurden mit einem modifizierten JEOL-200CX bei 200 kV ausgeführt. Einzelheiten der Modifikation (neuer seitlich einzuführender Probenträger, Objektivlinse mit den Kenngrößen Öffnungsfehlerkonstante  $C_s = 0.6$  mm, Farbfehlerkonstante  $C_c = 1.05$  mm und Brennweite  $f = 1.6$  mm) sind bereits beschrieben<sup>[8]</sup>. Die interpretierbare Punktauflösung des modifizierten Geräts bei optimalem Defokuswert – definitionsgemäß der erste

[\*] Dr. P. P. Edwards, D. G. Duff, A. C. Curtis, D. A. Jefferson, Dr. B. F. G. Johnson  
University Chemical Laboratory  
Lensfield Road, Cambridge CB2 1EW (England)  
D. E. Logan  
Physical Chemistry Laboratory, University of Oxford  
South Parks Road, Oxford OX1 3QZ (England)

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom SERC sowie von Johnson Matthey und ICI gefördert. P. P. E. dankt der Nuffield Foundation für ein einjähriges Forschungsstipendium.

Nulldurchgang der Phasenkontrasttransferfunktion<sup>[9]</sup> – betrug 2.03 Å, die des Standardgeräts dagegen ist 2.41 Å. Bei Goldproben konnten daher die Beugungslinien der Gitterebenen {111} und {200} (denen Abstände von 2.35 bzw. 2.04 Å zugeordnet werden) bei optimaler Einstellung des Defokus im Bild mit der gleichen relativen Phasenverschiebung rekombiniert werden. In {110}-Richtung erscheinen die Atome als schwarze Punkte.

Da die kolloidalen Metallpartikel extrem klein sind, wurde auf eine Orientierung der Probenoberfläche relativ zum einfallenden Elektronenstrahl verzichtet. Die Untersuchungen erfolgten vielmehr nach dem „Trial-and-Error“-Prinzip. Die Aufnahmen wurden bei ca. 490 000facher Vergrößerung gemacht. Von jeder Partikelgruppe wurde eine Serie von Bildern aufgenommen, wobei die Defokussierung der Objektivlinse in Schrittweiten von ca. 300 Å zwischen aufeinanderfolgenden Aufnahmen variiert wurde. Der Astigmatismus wurde über die Beobachtung der Körnung des amorphen Trägerfilms korrigiert. Bei Bedarf wurden auch Beugungsmuster durch Lichtbeugung an den Bildern erhalten.

Die in den Proben gefundenen Goldpartikel lassen sich in zwei Kategorien einteilen:

1. Deka- und ikosaedrische, mehrfach verzwilligte Partikel (*Multiply Twinned Particles*, MTPs), die schon früher durch Verdampfen des Metalls erhalten wurden<sup>[10]</sup> und sehr ähnliche HREM-Bilder ergeben. Der Durchmesser dieser Partikel beträgt 100–400 Å, aber anders als die durch Verdampfen des Metalls hergestellten Proben<sup>[11]</sup> haben diese Partikel oft eine nahezu ideale Form. Ein typisches dekaedrisches Partikel zeigt Abbildung 1a. Die starken Kontraste an den Zwillingsgrenzen zwischen den individuellen Zonen innerhalb dieser MTPs deuten entweder

auf beachtliche Spannungen oder auf Defekte in diesen Grenzbereichen hin. Immer jedoch waren die Untereinheiten der untersuchten MTPs nahezu gleich groß.

2. Partikel, die senkrecht zur {110}-Gitterebene abgeflacht zu sein scheinen. Einige von ihnen standen gelegentlich eindeutig hochkant. Beugungsexperimente an einem Gerät geringerer Auflösung mit verschiedenen Neigungswinkeln der Probe bestätigten die flache Form dieser Partikel, von denen die meisten eindeutig dreieckig sind mit im allgemeinen abgerundeten Ecken (Abb. 1b). Wie der Einschub in Abbildung 1b zeigt, sind an den Ecken Stufen auf der Oberfläche zu erkennen. Die Kantenlängen dieser Partikel variieren sehr stark, liegen aber nur selten unter 200 Å und sehr häufig über 1000 Å. Kleinere, nicht verzwilligte Partikel wurden ebenfalls gefunden (Abb. 1c). Obwohl sie nicht dreieckig sind, gehören sie auf keinen Fall zum ikosaedrischen oder dekaedrischen Typ. Möglicherweise sind sie eine Vorstufe der dreieckigen Partikel, bei denen die charakteristische Form noch nicht ausgebildet ist.

Kolloidales Silber wurde durch Reduktion von Silbernitrat mit Polyethylenimid  $\left(-\text{H}_2\text{CCH}_2\text{NH}\right)_n$  (PEI) in Acetonitril hergestellt. Die Stabilisierung von Goldsolen gegen Aggregatbildung durch PEI wurde erstmals von *Thiele* und *Levern* untersucht<sup>[12]</sup>. Später zeigten *Thiele* und *Kowalik*<sup>[13]</sup>, daß PEI auch als Reduktionsmittel für die Herstellung von Gold aus Tetrachlorogoldsäure eingesetzt werden kann. Mit dieser Methode konnten stabilisierte Sole mit extrem kleinen Partikeln erhalten werden. Bei diesen Reaktionen dient das Polymer sowohl als Reduktionsmittel als auch zur Stabilisierung des Sols.

Wir haben dieses Verfahren nun für die Herstellung von kolloidalem Silber in Acetonitril modifiziert. Die dabei erhaltenen Reaktionsmischungen wurden auf zwei Arten weiter behandelt: Bei der sofortigen Präparation einer Probe für die Elektronenmikroskopie (Austropfen des Addukts aus Polymer und Metall-Ionen auf den Kohlenstoffträger und Eindampfen) wurden unzählig viele Partikel mit einem Durchmesser unter 50 Å gebildet. Wurde die Mischung an Licht stehen gelassen, bildete sich im Laufe einiger Wochen ein ziemlich instabiles Silbersol mit größeren Partikeln (Durchmesser laut Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) ca. 100–500 Å). In der Dunkelheit läuft dieser Prozeß sehr viel langsamer ab. Ein teilweise abreagiertes Sol würde eine bimodale Größenverteilung unter dem Elektronenmikroskop zeigen: Die Anzahl der kleineren Partikel nimmt während der Reaktion ab, die der größeren zu. Die von uns untersuchten Proben standen drei Tage an Licht; dies ergab ein gutes Verhältnis von großen und kleinen Partikeln für die Untersuchung.

Bei den Silberproben werden zwar keine flachen Plättchen beobachtet, die Partikel können aber auch hier in zwei Kategorien eingeteilt werden:

1. Es dominierten MTPs mit Kantenlängen unter 200 Å, die – im Gegensatz zu den Gold-MTPs – aus wenig perfekten Untereinheiten aufgebaut sind. Abbildung 2a zeigt ein typisches Partikel. Auf den ersten Blick scheint es sich um eines vom dekaedrischen Typ zu handeln, bei näherem Hinsehen erkennt man jedoch, daß es aus sechs Untereinheiten aufgebaut ist. Wenigstens eine der Zonengrenzen innerhalb des Partikels verläuft nicht entlang einer kristallographischen Achse, und möglicherweise paßt das Metall auf diese Weise seine kubisch-flächenzentrierte Struktur an die Morphologie des MTPs an. Wiederum im Gegensatz zu den Goldproben zeigen bei den Silberproben die Grenzbereiche innerhalb des MTPs keinen Spannungskontrast; dies deutet darauf hin, daß das Gitter in den beiden kolloidalen Proben unterschiedlich auf Spannung reagiert.

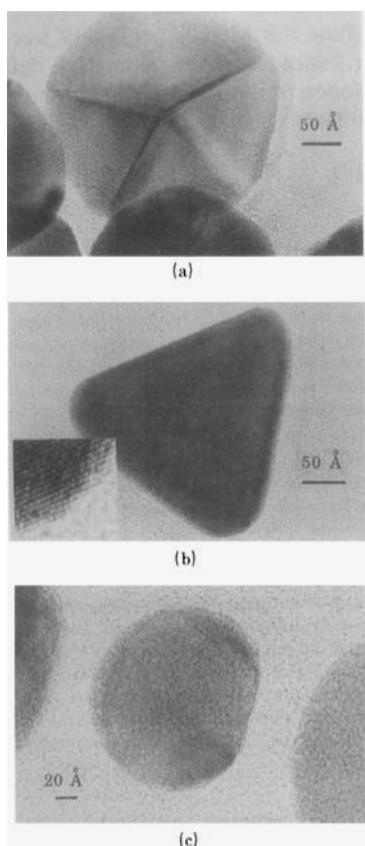


Abb. 1. a) Ein typisches dekaedrisches Partikel in kolloidalem Gold mit starkem Kontrast in den Grenzbereichen. b) Pseudo-trigonal Partikel in kolloidalem Gold; Blick parallel zur {110}-Gitterebene. Der Einschub zeigt die atomaren Einzelheiten an den abgerundeten Ecken. c) Kleines, offensichtlich flaches, euhedralisches Goldpartikel, vermutlich die Vorstufe der größeren flachen Partikel.

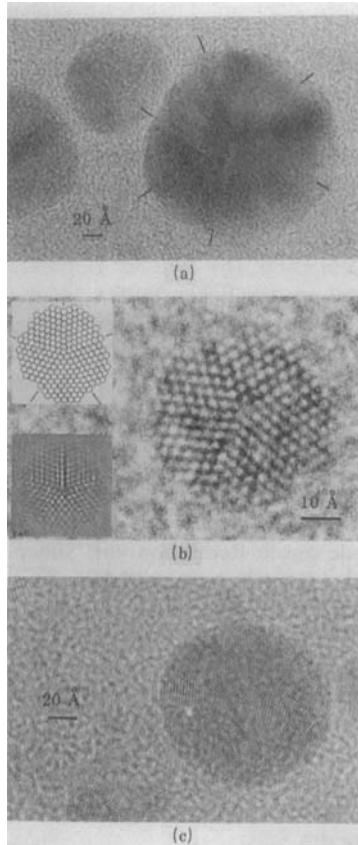


Abb. 2. a) Typisches MTP von kolloidalem Silber; Blick parallel zur {110}-Gitterebene. Die Positionen der Zonengrenzen sind gekennzeichnet. b) Nahezu perfektes dekaedrisches Silberpartikel ohne sichtbare Spannung in den Grenzbereichen. Die Einschübe zeigen oben das Strukturmodell, das vom Bild abgeleitet wurde, sowie unten das simulierte Bild bei einem Defokus der Objektivlinse von ca. 650 Å. c) Agglomeratähnliches Silberpartikel ohne eindeutige Untereinheiten oder Zonengrenzen. Das Erscheinungsbild des amorphen Trägerfilms legt nahe, daß der Linsendefokus identisch ist mit dem für Abbildung 2b.

Sehr kleine Partikel ( $< 40 \text{ \AA}$ ) nehmen anscheinend ausschließlich die dekaedrische Form an (Abb. 2b). Obwohl das Bilden von Facetten, das zur Abrundung der Partikelkanten führt, beobachtet wurde, scheint die Atomanordnung doch perfekt dekaedrisch zu sein, und weder Spannungskontraste noch gezackte Zonengrenzen wurden gefunden. Mit der „Multi-Slice“-Technik<sup>[14]</sup> wurden computersimulierte Bilder des in Abbildung 2b gezeigten Partikels berechnet. Auf diese Art hatten früher schon Gai et al.<sup>[15]</sup> die Strukturen sehr kleiner Partikel berechnet. Wir verwendeten eine vereinfachte Version, in der die atomare Struktur des amorphen Kohlenstoffhintergrunds unberücksichtigt blieb. Diese Vereinfachung war möglich, da die hier untersuchten Partikel und daher auch der prozentuale Kontrast sehr viel größer waren als bei den Untersuchungen von Gai et al.<sup>[15]</sup>. Das verwendete Strukturmodell und ein simuliertes Bild sind ebenfalls in Abbildung 2b zu sehen. Das Modell enthielt 1427 Silberatome und erforderte bei homogener Spannung<sup>[15, 18]</sup> maximal eine Dehnung der Metall-Metall-Bindungen von 2.75% parallel zu den Kanten des Dekaeders. An den Einkerbungen in den Grenzbereichen ermöglichen wir den dorthin orientierten Metall-Metall-Bindungen das Relaxieren auf den idealen Wert; dies scheint der tatsächlichen Anordnung innerhalb des Partikels zu entsprechen. Für kleine Partikel erwies es sich als unmöglich, die Spannung mit Hilfe von Verschiebungen zu eliminieren, ohne daß die Veränderung sofort im Bild sichtbar wurde; dies ist nicht in Einklang mit dem experimentellen Bild (Abb. 2b). Darüber hinaus ergab die Bildsimulation, daß das Partikel parallel zur fünfzähligen Symmetriearchse gedehnt ist. Dies wurde auch von Marks aufgrund theoretischer Betrachtungen vorhergesagt<sup>[16]</sup>. Folglich scheint die homogene Spannung für diese sehr kleinen Partikel am besten zuzutreffen, und ihre

tatsächliche Struktur entspricht demnach nicht exakt der kubisch-flächenzentrierten Struktur des Metalls.

2. Abbildung 2c zeigt eines dieser sehr viel rätselhafteren Partikel, deren Struktur weit weniger präzise ist. Es sind nahezu sphärische Partikel, von denen man ursprünglich annahm, sie seien aus kleinen ikosaedrischen Einheiten zusammengesetzt. Die Teilchenzahl war jedoch in vielen Fällen viel zu groß für ein einzelnes Ikosaeder; darüber hinaus schienen die Teilchen innerhalb eines Partikels nahezu willkürlich zueinander orientiert. Ihre Größe variiert stark, allerdings sind die meisten kleiner als 100 Å. Wenn es sich um sehr kleine Teilchen handelt ( $< 25 \text{ \AA}$ ), erscheinen sie quasi-amorph, d.h. Gitterreihen sind nicht zu erkennen. Daher war es häufig sehr schwierig, diese Teilchen vom Untergrund des amorphen Trägerfilms zu unterscheiden. Wenngleich man geneigt ist, derartig schlecht strukturierte Partikel als eine Art großer Cluster zu betrachten, so ist doch die Anzahl der Atome noch ziemlich groß (aus Dichteberechnungen resultieren etwa 479 Atome in einer Kugel mit einem Durchmesser von 25 Å), und über ihre Struktur kann wenig ausgesagt werden, bevor nicht weitere Bildsimulationen durchgeführt worden sind. Möglicherweise wird dieser Partikeltyp später gebildet als die MTPs, vielleicht erst als letzte Stufe bei der Einengung des Sols. Obwohl es sich dann bei diesen Partikeln um Nicht-Gleichgewichtsphänomene handeln würde, scheint ein längeres Verweilen im Elektronenstrahl und die damit verbundene Strahlenbelastung keine Neuordnung der Atome zu bewirken, wie sie bei Goldpartikeln auf Siliciumträgern kürzlich beobachtet wurde<sup>[6]</sup>.

Mit dieser Arbeit wollten wir zeigen, daß ein direktes Imaging durch HREM in Verbindung mit geeigneten chemischen Synthesestrategien detaillierte Informationen über die atomare Struktur von kolloidalen Metallpartikeln im Nanometerbereich liefern kann. Die vielleicht wichtigsten Befunde sind die fünfzählige Symmetriearchse bei bestimmten kleinen kolloidalen Silberpartikeln (Abb. 2b) und, daß Metallpartikel, die aus kolloidalen Lösungen gewonnen werden, große Ähnlichkeit mit den Partikeln haben, die durch Verdampfung des Metalls hergestellt werden. Der Vorteil bei der kolloidalen Herstellung ist, daß sich sowohl die Dimensionen der Partikel als auch deren Morphologie sehr viel einfacher steuern lassen.

### Experimentelles

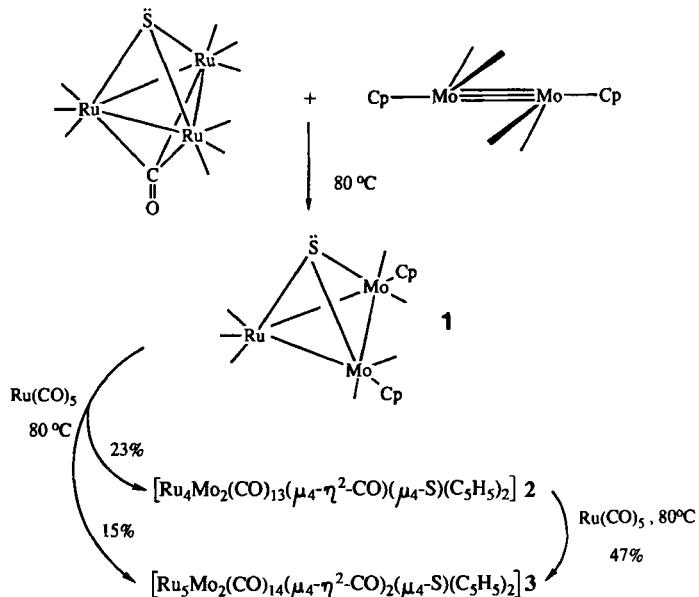
Bei der Herstellung der Gold- und Silberpräparate wurde auf peinliche Sauberkeit geachtet: Alle Glasgeräte wurden mehrfach mit Königswasser, Salpeter- oder Chromsäure gewaschen, bevor sie wiederholt mit Wasser gespült wurden; für die letzten Spülgänge wurde bidestilliertes Wasser verwendet. Die Sole wurden zunächst durch TEM geringer Auflösung charakterisiert (JEOL 200-CX mit einer Rasterelektronenmikroskop-Vorrichtung). Die optischen Spektren wurden mit einem Pye-Unicam-PU8800 UV-VIS-Spektralphotometer unter Verwendung von Quarzküvetten aufgenommen.

Goldsole nach Turkevich et al. [17] durch Reduktion von Tetrachlorogoldsäure mit Citronensäure: 5 mL einer 1proz. wäßrigen Lösung von Citronensäure (Monohydrat, p.a.) wurden unter Röhren zu 95 mL einer heißen 0.01proz. wäßrigen Lösung von Tetrachlorogoldsäure, Goldgehalt 49.42% gegeben. Die Reaktionsmischung wurde eine weitere Stunde unter Rückfluß erhitzt. (Es wurde ausschließlich bidestilliertes Wasser verwendet.)

Silbersole: Es wurden kristallines Silbernitrat (99.99%, p.a.), Acetonitril (HPLC-Qualität), das vor Gebrauch über Calciumhydrid destilliert wurde, und PEI als sehr viskose Flüssigkeit ( $M = 1800 \text{ g/mol}$ ) verwendet. Die Konzentrationen wurden so gewählt, daß das resultierende Silbersol  $10^{-3} \text{ M}$  war. Die Startmischung enthielt Imin und Silber-Ionen im Molverhältnis 5.4/1: In 100 mL frisch destilliertem Acetonitril wurden 0.120 g PEI gelöst. 20 mL dieser Lösung wurden zu weiteren 70 mL Acetonitril gegeben. Dann wurden unter Röhren 10 mL einer 0.01 M Lösung von Silbernitrat in Acetonitril zugegeben. Zum weiteren Vorgehen siehe Text.

Eingegangen am 4. Dezember 1986,  
veränderte Fassung am 24. März 1987 [Z 1999]

- [1] Siehe z.B.: M. Kerker, *J. Colloid Interface Sci.* 105 (1985) 297.  
[2] M. Faraday, *Philos. Trans. R. Soc. London* 147 (1857) 145.  
[3] M. Kerker: *The Scattering of Light and other Electromagnetic Radiation*, Academic Press, New York 1969.  
[4] B. von Borries, G. A. Kausche, *Kolloid-Z.* 90 (1940) 132; J. S. Turkevich, P. S. Stevenson, J. Hillier, *Discuss. Faraday Soc.* 11 (1951) 58; W. O. Milligan, R. H. Morris, *J. Am. Chem. Soc.* 86 (1964) 3461; N. Uyeda, M. Nishino, E. Suito, *J. Colloid Interface Sci.* 43 (1973) 264.  
[5] J.-O. Bovin, L. R. Wallenberg, D. J. Smith, *Nature (London)* 317 (1985) 47; D. J. Smith, A. K. Petford-Long, L. R. Wallenberg, J.-O. Bovin, *Science (Washington)* 233 (1986) 872.  
[6] S. Iijima, T. Ichihashi, *Phys. Rev. Lett.* 56 (1986) 616.  
[7] P. P. Edwards in C. N. R. Rao (Hrsg.): *Advances in Solid State Chemistry (Proc. INSA Gold Jubilee Symposium, Neu Delhi 1984)*, Indian National Science Academy, Neu Delhi 1986, S. 265.  
[8] D. A. Jefferson, J. M. Thomas, G. R. Millward, K. Tsuno, A. Hartiman, R. D. Brydson, *Nature (London)* 323 (1986) 428.  
[9] H. P. Erickson, A. Clug, *Philos. Trans. R. Soc. London Sect. B* 261 (1971) 105.  
[10] L. D. Marks, A. Howie, *Nature (London)* 282 (1979) 196; L. D. Marks, A. Howie, D. J. Smith, *Conf. Ser. Inst. Phys.* 52 (1980) 397.  
[11] L. D. Marks, D. J. Smith, *J. Cryst. Growth* 54 (1981) 425; *J. Microsc. (Oxford)* 130 (1983) 249.  
[12] H. Thiele, H. Schröder von Levern, *J. Colloid Sci.* 20 (1965) 679.  
[13] H. Thiele, J. Kowallik, *Kolloid-Z. Z. Polym.* 234 (1969) 1017.  
[14] J. M. Cowley, A. F. Moodie, *Acta Crystallogr.* 10 (1957) 609; P. Goodman, A. F. Moodie, *ibid. Sect. A* 30 (1974) 280.  
[15] P. L. Gai, M. J. Gorringe, J. C. Barry, *J. Microsc. (Oxford)* 142 (1986) 9.  
[16] L. D. Marks, *Philos. Mag. Part A* 49 (1984) 81.  
[17] J. S. Turkevich, P. S. Stevenson, J. Hillier, *Discuss. Faraday Soc.* 11 (1951) 55.  
[18] S. Ino, *J. Phys. Soc. Jpn.* 27 (1969) 941.



Schema 1. Striche an Metallatomen repräsentieren CO-Liganden.

bindungen enthalten quadratisch-pyramidale  $\text{Ru}_3\text{Mo}_2$ -Cluster. Die Molybdänatome nehmen die apicale und eine Position an der Basis der Pyramide ein. Die Basis wird von

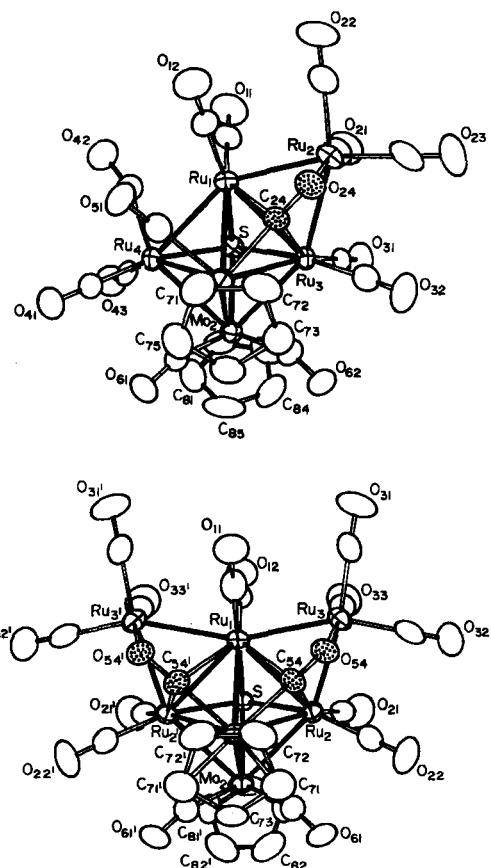
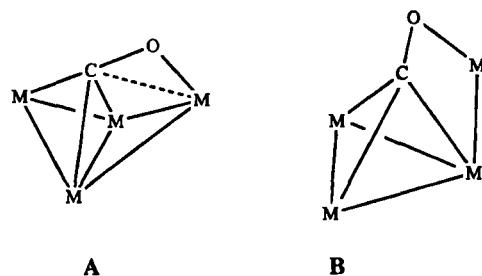


Abb. 1. Oben: Struktur von 2 im Kristall. Ausgewählte Abstände [ $\text{\AA}$ ] und Winkel [ $^\circ$ ]: Ru1-Ru3 2.864(1), Ru1-Ru4 2.841(1), Mol-Ru1 3.022(1), Mol-Ru3 2.887(1), Mol-Ru4 2.937(1), Mol-Mo2 3.117(1), Mol-C24 1.940(8), Ru1-C24 2.315(7), Ru3-C24 2.259(8), Ru2-O24 2.136(5), C24-O24 1.262(8); Mol-C23-O24 149.1(6). – Unten: Struktur von 3 im Kristall. Ausgewählte Abstände [ $\text{\AA}$ ] und Winkel [ $^\circ$ ]: Ru1-Ru2 2.867(1), Mol-Ru1 2.918(2), Mol-Ru2 2.897(1), Mol-Mo2 3.049(2), Mo2-Ru2 2.887(1), Mol-C54 1.98(1), Ru1-C54 2.36(1), Ru2-C54 2.18(1), Ru3-O54 2.125(7), C54-O54 1.25(1); Mol-C54-O54 148.0(8).

## Ein $\text{Ru}_5\text{Mo}_2$ -Heterometallcluster mit zwei vierfach-überbrückenden Carbonylliganden\*\*

Von Richard D. Adams\*, James E. Babin und Miklos Tasi

Obwohl Komplexe mit vierfach-überbrückenden ( $\mu_4$ ) Carbonylliganden (Typ A und B) bereits seit mehr als zehn Jahren bekannt sind<sup>[1]</sup>, gibt es hierfür erst wenige Beispiele<sup>[2,3]</sup>. Seitliche Koordinierung<sup>[4]</sup> von CO und Reduzie-



rung der Bindungsordnung gelten als Voraussetzungen für die unter Spaltung der CO-Bindung ablaufenden Reaktionen an Metalloberflächen<sup>[5]</sup>. Wir fanden nun den ersten Übergangsmetallcluster mit zwei  $\mu_4$ -Carbonylliganden.

$[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu_3-\text{CO})(\mu_3-\text{S})]$  reagiert mit  $[\text{CpMo}(\text{CO})_2]_2$  bei 80°C in Benzol zu den Verbindungen 1 (49%)<sup>[6]</sup>, 2 (3%) und 3 (9%), die dünnenschichtchromatographisch isoliert wurden (Schema 1). Alle drei Verbindungen wurden IR- und  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch sowie durch Röntgenstrukturanalysen<sup>[7,8]</sup> charakterisiert. Die Molekülstrukturen von 2 und 3 sind in Abbildung 1 gezeigt. Beide Ver-

[\*] Prof. R. D. Adams, J. E. Babin, Dr. M. Tasi  
Department of Chemistry, University of South Carolina  
Columbia, SC 29208 (USA)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (USA) gefördert.